(19) **RU** (11) **2 073 664** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 19/08, 17/354, C 11 D 3/24**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5011297/04, 10.10.1991

(30) Приоритет: 11.10.1990 US 07/595.840

(46) Дата публикации: 20.02.1997

(56) Ссылки: Патент США N 2550953, кл. 570-175, 1951. Патент США N 3881949, кл. 570-175, 1966.

(86) Заявка PCT:
US 91/07240 (10.10.91)

(71) Заявитель:
Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)

(72) Изобретатель: Карл Джордж Креспан[US], В.Н.Малликарюна Рао[US]

(73) Патентообладатель:
Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)

(54) НАСЫЩЕННЫЕ ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИФТОРУГЛЕВОДОРОДЫ, СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (ВАРИАНТЫ), КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(57) Реферат:

Соединения $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$ и включающие их составы. Рассматриваются каталитические процессы с использованием металлов VIII группы, в соответствии с которыми осуществляется взаимодействие выбранных исходных олефинов с водородом с целью получения дигидрополифторалканов или тригидрополифторалканов в виде основных продуктов, отличающихся тем, что атомы водорода располагаются у двух смежных атомов углерода, а также способы восстановления выбранных исходных олефинов в дигидрополифторалканы или тригидрополифторалканы с использованием иода и/или иодоводорода.

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

(19) **RU** (11) **2 073 664** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 19/08, 17/354, C 11 D 3/24**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5011297/04, 10.10.1991

(30) Priority: 11.10.1990 US 07/595.840

(46) Date of publication: 20.02.1997

(86) PCT application:
US 91/07240 (10.10.91)

(71) Applicant:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(72) Inventor: Karl Dzhordzh Krespan[US],
V.N.Mallikarjuna Rao[US]

(73) Proprietor:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(54) SATURATED LINEAR POLYFLUOROHYDROCARBONS, METHOD OF THEIR SYNTHESIS (VARIANTS), COMPOSITION FOR SOLID SURFACE CLEANSING

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, polymers. SUBSTANCE: product: compounds of the formulas $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$ and compositions including thereof.

Invention relates to catalytic processes using metals of the VIII group and interaction of the selected parent olefins with hydrogen to synthesize dihydropolyfluoroalkanes or trihydropolyfluoroalkanes as the main products. Hydrogen atoms were located near two adjacent carbon atoms. Invention relates to methods of reduction of the selected parent olefins to dihydropolyfluoroalkanes and trihydropolyfluoroalkanes using iodine and/or hydrogen iodide. EFFECT: improved method of synthesis.

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

Предметом настоящего изобретения являются фторсодержащие углеводородные соединения, способы их получения и применения для очистки твердых поверхностей, в частности, данное изобретение относится к полифторпентанам, полифторгексанам и полифторгептанам, способам их получения путем восстановления исходных полифторолефинов и использование их в качестве растворителей.

Для удаления загрязнений с загрязненных изделий и материалов в качестве очищающих жидкостей используются различные органические растворители. Известно, что для этой цели используются определенные фторсодержащие органические соединения, такие как 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан, позволяющие хорошо очищать органические полимеры и пластики, которые чувствительны к другим, чаще используемым и более сильным растворителям, таким как трихлорэтилен или перхлорэтилен. Однако, в последнее время были предприняты значительные усилия, направленные на сокращение использования определенных соединений, таких как трихлортрифторэтан, которые, также включая хлор, разрушают озон и, таким образом, истощают озоновый слой, который имеет важное значение для защиты поверхности земли от ультрафиолетового излучения.

Температуру кипения, воспламеняемость и растворяющую способность часто можно регулировать путем получения смесей растворителей. Например, известно, что определенные смеси 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана с другими растворителями (например, изопропанол и нитрометан) являются полезными для удаления загрязнений, которые не поддаются удалению одним 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтаном, а также для очистки таких изделий, как платы с электронными схемами, когда к очищающему растворителю предъявляются достаточно жесткие требования (т.е. при очистке плат с электронными схемами желательно использовать растворители с низкими температурами кипения, невоспламеняющиеся, с низкой токсичностью и высокой растворяющей способностью, что обеспечивает хорошее удаление флюса, такого как канифоль, и остатков флюса, образующихся в результате пайки компонентов электронной схемы к плате, без повреждения подложки платы с электронной схемой).

Хотя температуру кипения, воспламеняемость и растворяющую способность можно регулировать путем получения смесей растворителей, однако применение полученных смесей может ограничиваться определенными причинами, так как при использовании такие смеси разделяются на фракции в нежелательной степени. Смеси также могут фракционировать во время регенерации, что затрудняет получение смеси растворителей первоначального состава. Таким образом, особенно полезными считаются азеотропные составы с постоянной температурой кипения и постоянными характеристиками.

Азеотропные составы характеризуются максимальной или минимальной температурой кипения и не фракционируют во время кипячения. Эти характеристики также имеют важное значение при использовании составов растворителей в определенных операциях очистки, таких как удаление флюсов, применяемых в припоях, и остатков флюсов с печатных плат. Предпочтительное выпаривание более летучих компонентов из смесей растворителей, что было бы необходимым, если бы эти смеси не были азеотропными или подобными азеотропным, привело бы к получению смесей с измененными составами, которые могли обладать менее желательными свойствами (например, более низкая растворяющая способность в отношении таких загрязнителей, как канифолевые флюсы, и/или недостаточная инертность по отношению к таким материалам, как электрические компоненты).

Азеотропные характеристики также являются желательными для операций обезжиривания в парах растворителя, если для окончательной промывки и очистки обычно используется материал, подвергнутый повторной перегонке. Таким образом, система очистки или обезжиривания в парах растворителя действует в качестве дистиллятора. Если состав растворителей не имеет постоянной температуры кипения (т.е. если он не является азеотропом или подобным азеотропу), произойдет фракционирование и нежелательное распределение растворителей может противодействовать безопасности и эффективности операции очистки.

Было создано несколько азеотропных составов на основе галоидуглеводородов, содержащих фтор, которые в некоторых случаях применялись в качестве растворителей для удаления флюсов для припоя и остатков флюсов с печатных плат, а также для различных операций по обезжириванию в парах растворителя. Например, в патенте США N 2999815 рассматривается азеотропная смесь 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана с ацетоном; в патенте США N 3903009 описывается тройная азеотропная смесь 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана с нитрометаном и этанолом; в патенте США N 3573213 рассматривается азеотропная смесь 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана с нитрометаном; в патенте США N 3789006 описывается тройная азеотропная смесь 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана с нитрометаном и изопропанолом; в патенте США N 3728268 рассматривается тройная азеотропная смесь 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана с ацетоном и этанолом; в патенте США N 2999817 описывается двойная смесь 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана и метиленхлорида (т.е. дихлорметана); и в патенте США N 4715900 рассматриваются тройные составы, включающие трихлортрифторэтан, дихлордифторэтан и этанол или метанол.

Как указывалось выше, многие составы растворителей, которые являются полезными очищающими средствами, содержат по крайней мере один компонент, которым является галогензамещенный углеводород, содержащий хлор, и при этом возникают проблемы, связанные с истощением озонового слоя, вызываемые этими

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

галогензамещенными углеводородами, содержащими хлор. Были предприняты усилия, направленные на создание составов, в которых хлорсодержащие компоненты, по крайней мере частично, могут быть заменены другими компонентами, обладающими меньшим потенциалом в отношении разрушения озона. Особый интерес представляют азеотропные составы этого типа.

Сообщалось о способах синтеза различных фторзамещенных алканов.

В патенте США N 2550953 описывается каталитическая гидрогенизация ненасыщенных фторуглеводородов.

В патенте США N 2844636 указывается, что 1,1,2,3,4,4-гексафторбутен может быть получен в результате взаимодействия перфторциклобутена с водородом в присутствии катализатора на основе элементарного иода.

В. А.Гринберг и соавторы в "Бюллетене Академии Наук СССР", отделение химических наук, 988 (1979) сообщают о синтезе 3,4-дигидроперфторгексана, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, в результате осуществления электромеханического взаимодействия трифторуксусной кислоты, трифторацетата натрия и трифторэтилена в водном растворе ацетонитрила в виде 5%-ной трехкомпонентной смеси, которую выделяли в количестве 30% от теоретического количества (в расчете на поток реагентов).

В. Ф. Снегирев и соавторы, "Известия Академии наук СССР", химическая серия, 1983, N 12, с. 2775-2781, сообщают о восстановлении разветвленных перфторолефинов, перфтор-4-метил-2-пентана и перфтор-2-метил-2-пентена, с образованием моно-, ди- и тригидропроизводных с помощью комплексов гидридов металлов или путем гидрогенизации в присутствии катализатора на основе палладий/углерод.

J. Li et al. Youji Huaxue, 1984, 40-2, с. 24, описывают гидрогенизацию димеров гексафторпропилена в присутствии катализатора палладия на окиси алюминия с образованием продуктов дигидро- и тригидровосстановления.

И. Л. Кнунянц и соавторы "Известия Академии наук СССР", отделение химических наук, 1960, N 8, с. 1412 1418, рассматривают каталитическую гидрогенизацию перфторэтилена, пропена и бутенов.

В патенте США N 4902839 описываются определенные тетрагидропроизводные перфторбутанов, перфторпентанов и перфторгексанов, а также способы их получения.

Краткое изложение сущности изобретения.

Настоящим изобретением предусматриваются новые соединения, которые не содержат хлора и которые можно использовать отдельно или в сочетании с другими совместимыми растворителями (например, спирты, простые эфиры, сложные эфиры, кетоны, азотсодержащие органические соединения, такие как ацетонитрил и нитрометан, и галогенированные углеводороды) в качестве средств для очистки твердых поверхностей.

Новые соединения по настоящему изобретению включают группу линейных дигидро- и тригидрополифторпентанов, полифторгексанов и полифторгептанов, выраженных структурными формулами $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$.

Настоящим изобретением предусматривается способ получения линейного тригидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом в жидкой фазе в присутствии катализатора на основе металла VIII группы (предпочтительно в присутствии полярного растворителя); в котором исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и тригидрополифторалкан, и его выбирают из группы перфторолефинов, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2C\text{-}F_2CF_3$; а также в способе исходный олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, несущим атомы водорода в целевом тригидрополифторалкане.

Настоящим изобретением предусматривается еще один способ получения линейного тригидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом при повышенной температуре в присутствии по крайней мере одного материала, выбираемого из группы, включающей иод и иодоводород, или иодоводород, где указанный исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и указанный тригидрополифторалкан и его выбирают из группы, включающей $CH_3CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_3$, $CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CHCF_2CF_2CF_3$,

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

$CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$, причем исходный олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, содержащим атомы водорода в целом тригидрополифторалкане.

Настоящим изобретение также предусматривается способ получения линейного дигидрополифторалкана, выбираемого из группы $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом в паровой фазе в присутствии катализатора на основе металла VIII группы, в котором указанный исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и указанный дигидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, причем исходный олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, несущими атомы водорода в целевом дигидрополифторалкане.

Настоящим изобретением предусматривается еще один способ получения линейного дигидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом в жидкой фазе в присутствии катализатора на основе металла VIII группы (предпочтительно при отсутствии полярного растворителя), в котором исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и указанный дигидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, а также исходный олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, несущим атомы водорода в целевом дигидрополифторалкане.

Настоящим изобретением предусматривается третий способ получения линейного дигидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом при повышенной температуре в присутствии, по крайней мере, одного материала, выбираемого из группы, включающей иод и иодоводород, или иодоводород; в способе указанный исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и указанный дигидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, а также исходный олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, несущим атомы водорода в целевом дигидрополифторалкане.

Настоящим изобретением предусматриваются новые насыщенные линейные полифторуглеводороды (т. е. полифторалканы), которые имеют в молекуле два или три атома водорода. Тригидрополифторалканы по настоящему изобретению включают тригидрополифторпентаны, выраженные структурной формулой $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ и $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$;

тригидрополифторгексаны, выраженные структурной формулой $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$; и

тригидрополифторгептены, выраженные структурной формулой $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$.

Настоящим изобретением предусматривается способ получения этих тригидрополифторалканов, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом в жидкой фазе в присутствии катализатора на основе металла VIII группы, предпочтительно из палладиевой группы (т.е. Pd, Rh и/или Ru). Более предпочтительными металлами являются палладий и родий, причем самым предпочтительным является палладий. Металлический катализатор может находиться на носителе, например, на угле или на оксиде алюминия. Исходный олефин, используемый при осуществлении этого способа, имеет такое же число атомов углерода, что и целевой тригидрополифторалкан, и его выбирают из группы петрофторолефинов, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$. Таким образом,

полифторалкан, выбираемый из группы, включающей $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ и $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, можно получить путем гидрирования $CF_3CF=CFCF_2CF_3$ в присутствии металлического катализатора по настоящему изобретению; полифторалкан, выбираемый из группы, включающей $CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, можно получить путем гидрирования исходного материала, выбираемого из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, в присутствии металлического катализатора на настоящему изобретению; и полифторалкан, выбираемый из группы, включающей $CH_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

$CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, можно получить путем гидрирования исходного материала, выбираемого из группы, включающей $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, в присутствии металлического катализатора по настоящему изобретению. В любом случае исходный олефин должен иметь двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомами углерода, несущим атомы водорода в целевом тригидрополифторалкане.

Восстановление может осуществляться при температурах в интервале от 0 до 200 °C. Предпочтительный температурный интервал составляет от 25 до 100 °C. Давление в процессе гидрогенизации может изменяться в широких пределах от менее чем 1 атм до чрезвычайно высоких давлений, но предпочтение обычно отдается давлениям от 1 до 10 атм. Молярное отношение водорода к исходному олефину при осуществлении этого способа предпочтительно составляет от 1 1 до 100 1 и предпочтительнее от 2 1 до 10 1. В случае периодических процессов водород может непрерывно или периодически подаваться в реактор, содержащий олефин и катализатор, до достижения желаемого отношения (в расчете на начальное количество исходного материала).

Гидрогенизацию предпочтительно выполняют в присутствии полярного растворителя. Присутствие полярного растворителя имеет важное значение для достижения высокой избирательности в отношении тригидропроизводных, получаемых из исходных перфторолефинов. Приемлемые полярные растворители, которые могут использоваться при осуществлении этого способа, включают воду, спирты, гликоль, уксусную кислоту, диметилформамид, N-метилпирролидон и триэтиламин или их смеси. Предпочтительным полярным растворителем является метанол.

Исходные олефины, используемые при осуществлении этого способа, можно получать в соответствии с описанием, приведенным в заявке на патент США N (номер реестра CR-8897), которая полностью включена в эту заявку в качестве противопоставленного материала. В соответствии с приводимым в указанной заявке описанием полифторолефины, имеющие по крайней мере 5 атомов углерода, можно получить в результате взаимодействия двух выбранных полифторолефинов в присутствии катализатора формулы AlX_3, в которой X представляет один или несколько элементов F, Cl или Br (при условии, что X не включает F). Как описывается в примере A, приводимом в этой заявке, исходный перфторолефин, содержащий пять атомов углерода, можно получить в результате взаимодействия гексафторпропена (HFP) с тетрафторэтиленом (TFE). Исходные перфторолефины, содержащие шесть атомов углерода, можно получить в результате взаимодействия 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2,3-дихлор-2-бутена с тетрафторэтиленом, осуществляемого в соответствии с методикой, описанной в примере A, что позволяет получить промежуточный продукт, представляющий перфтор-2,3-дихлор-2-гексен, который затем можно превратить в смесь перфтор-2-гексена и перфтор-3-гексена путем взаимодействия с фторидом калия в N-метилпирролидоне, нагреваемом с обратным холодильником. Смесь исходных перфторолефинов, содержащих семь атомов углерода, можно получить в результате взаимодействия гексафторпропена с 2 молями тетрафторэтилена, осуществляемого в соответствии с методикой, описанной в примере A.

Настоящим изобретение предусматривается еще один способ получения линейного тригидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом при повышенной температуре в присутствии по крайней мере одного материала, выбираемого из группы, включающей иод и иодоводород, или с иодоводородом; в способе исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и указанный тригидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_3$, $CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CHCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$, а также исходный олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, удерживающим атомы водорода в указанном тригидрополифторалкане. Водородсодержащие исходные олефины можно получить в соответствии с методикой, описанной в примере A, но при использовании моногидросоединений, а не перфторсоединений (например, при использовании 2H-пентафторпропена вместо гексафторпропена).

Иод и/или иодоводород используются в процессе гидрогенизации в соответствии с описанием, приведенным в заявке на патент США 07/533,333. Иодоводород в этой реакции можно применять различными способами. Например, эта реакция может осуществляться при использовании стехиометрического количества иодоводорода. Альтернативно, эта реакция может протекать при наличии каталитических количеств иодоводорода в присутствии водорода. Эта реакция также может выполняться с помощью водорода при использовании каталитических количеств иода. Последний способ является предпочтительным для периодических процессов и с точки зрения простоты обращения с реагентами. Эта реакция может осуществляться при отсутствии металлических катализаторов на носителе, и катализатором для этой реакции обычно

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

является иод и/или иодоводород. Температура реакции обычно составляет от 100 до 500°С. Предпочтительные температуры находятся в интервале от 200 до 400°С. Эта реакция может осуществляться при давлении от 50 до 5000 фунтов на кв.дюйм (344,7-34473 кг/см^2), предпочтительно от 500 до 1500 фунтов на кв.дюйм (34447,4-10342,1 кг/см^2.

Количество водорода, предназначенного для контактирования с исходным олефином (либо путем иодоводорода, либо путем подачи газообразного водорода), должно быть таковым, чтобы каждой насыщаемой двойной связи соответствовала по крайней мере одна молекула водорода, причем это количество должно предпочтительно в 10 раз превышать указанный минимум или быть несколько меньше (т. е. молярное отношение водорода, подаваемого для взаимодействия с исходным олефином, предпочтительно составляет от 10:1 до 1:1). При использовании газообразного водорода он может подаваться в чистом виде или разбавленным инертным газом (например, азот, гелий или аргон).

Дигидрополифторалканы по настоящему изобретению включают дигидрополифторпентан, выраженный структурной формулой $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$; дигидрополифторгексан, выраженный структурной формулой $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$; и дигидрополифторгептаны, выраженные структурной формулой $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$.

Настоящим изобретением предусматривается способ получения линейного дигидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия исходного олефина с водородом в паровой фазе в присутствии катализатора на основе металла VIII группы. Катализатор предпочтительно выбирают из палладиевой группы. Исходный олефин, используемый при осуществлении этого способа, имеет такое же число атомов углерода, что и целевые дигидрополифторалканы, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$; и это олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которая соответствует атомам углерода, удерживающим атомы водорода в указанном дигидрополифторалкане.

Особенно полезным для осуществления этого способа являются металлические катализаторы без носителя и металлические катализаторы на носителе, в которых используются такие металлы, как палладий, родий или рутений. Могут применяться такие носители, как уголь или оксид алюминия. Предпочтение отдается палладиевым катализаторам на носителе.

Восстановление в паровой фазе может при температуре в интервале от 50 до 250°С; причем предпочтительные температуры составляют от 100 до 200 °С. Давление, создаваемое в процессе гидрогенизации, может изменяться в широких пределах от менее 1 атм до 20 или более атмосфер. Молярное отношение водорода к исходному олефину при осуществлении этого способа предпочтительно составляет от 0,5:1 до 4:1, предпочтительнее от 0,5:1 до 1,5:1.

Настоящим изобретением предусматривается еще один способ получения линейного дигидрополифторалкина, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, который включает стадию взаимодействия олефина с водородом в жидкой фазе в присутствии катализатора на основе металла VIII группы (предпочтительно из палладиевой группы), в способе исходный олефин имеет то же самое число атомов углерода, что и указанный дигидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, а также исходный олефин имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, удерживающим атомы водорода в указанном дигидрополифторалкане.

Предпочтительными металлами являются палладий и родий, причем наибольшее предпочтение отдается палладию. Металлические катализаторы могут находиться на носителях, например, на угле или оксиде алюминия, при этом предпочтение отдается углю.

Восстановление в жидкой фазе может осуществляться при температурах в интервале от 0 до 200°С, причем предпочтительный интервал составляет от 25 до 100°С. Давление в процессе гидрогенизации может изменяться в широких пределах от менее 1 до 30 атм или выше. Молярное отношение водорода к исходному олефину при осуществлении этого способа предпочтительно составляет от 11:1 до 100:1, предпочтительно от 1:1 до 10:1.

Такая гидрогенизация предпочтительно осуществляется при отсутствии полярного растворителя. Восстановление может производиться в чистом виде (т.е. без растворителя или разбавителя) или в присутствии неполярного растворителя. Приемлемые неполярные растворители могут включать инертные низшие диэлектрические алканы (например, нонан и циклогексан) или низшие диэлектрические ароматические соединения (например, толуол, бензол и ортоксилол).

Настоящим изобретением предусматривается еще один способ получения линейного дигидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, который включает

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

стадию взаимодействия исходного олефина, имеющего такое же число атомов углерода, что и указанный дигидрополифторалкан, и выбираемого из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ и $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, с водородом при повышенной температуре и в присутствии по крайней мере одного материала, выбираемого из группы, включающей иод и иодоводород, или иодоводород. Исходный олефин должен иметь двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, несущим атомы водорода в целевом дигидрополифторалкане.

Иод и/или иодоводород применяется для осуществления гидрогенизации в соответствии с описанием, приведенным в заявке на патент США 07/533,333. Иодоводород может использоваться в данной реакции различными способами. Например, эта реакция может протекать при использовании стехиометрических количеств иодоводорода. Альтернативно, эта реакция может осуществляться при каталитических количествах иодоводорода в присутствии водорода. Эта реакция также может выполняться при подаче водорода с использованием каталитических количеств иода. Последний метод является предпочтительным для периодических процессов, а также благодаря простоте обращения с реагентами. Эта реакция может осуществляться при отсутствии металлических катализаторов на носителе, при этом катализатором для этой реакции фактически является иод и/или иодоводород. Температура реакции обычно составляет от 100°C до 500°C. Предпочтительный температурный интервал находится в пределах от 200 до 400°C. Эта реакция может осуществляться при давлении от 50 до 500 фунтов на кв.дюйм (344-34473 кг/см^2), предпочтительно пи давлении от 500 до 1500 фунтов на кв. дюйм (34,47-10342 кг/см^2).

Количество водорода, предназначенного для контактирования с исходным олефином (либо путем добавления иодоводорода, либо путем подачи газообразного водорода), должно быть таковым, чтобы на каждую насыщаемую двойную связь приходилось по крайней мере одна молекула водорода, причем это количество должно предпочтительно в 10 раз превосходить указанный минимум или быть несколько меньше (т.е. молярное отношение водорода, используемого для взаимодействия с исходным олефином, предпочтительно составляет от 10:1 до 1:1). При использовании газообразного водорода его подают или в чистом виде, или разбавленным инертным газом (например, азот, гелий или аргон).

Способ по настоящему изобретению, в соответствии с которым исходный олефин гидрируется в присутствии катализатора на основе металла палладиевой группы, позволяет выбирать между способами, при осуществлении которых основным продуктом (т.е. более 50 молярных процентов в расчете на количество гидрированного исходного олефина) является дигидрополифторалкан, и способами, при осуществлении которых основным продуктом является тригидрополифторалкан. В частности, при выполнении жидкофазных способов с использованием полярных растворителей преимущественно образуются тригидрополифторалканы, поэтому эти способы могут применяться для получения тригидрополифторалканов в качестве основного продукта. В предпочтительном варианте при желании достижения высокого выхода тригидрополифторалканов применение жидкофазного способа с использованием полярных растворителей позволяет получить 65 и более молярных процентов целевого тригидрополифторалкана. Примеры 1, 2, 4, 7, 10 и 15, приводимые в этой заявке, являются примерами получения тригидрононафторпентана.

С другой стороны, при выполнении парофазных способов, жидкофазных способов без применения растворителей и жидкофазных способов с использованием неполярных растворителей (т.е. способы, осуществляемые без полярных растворителей) преимущественно образуются дигидрополифторалканы, поэтому эти способы могут применяться для получения дигидрополифторалканов в качестве основного продукта реакции. В предпочтительном варианте при желании достижения высокого выхода дигидрополифторалканов применение парофазного способа, жидкофазного способа без растворителей или жидкофазного способа с использованием неполярных растворителей позволяет получить 65 или более молярных процентов целевого дигидрополифторалкана. Примеры 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13 и 14, приводимые в этой заявке, являются примерами получения дигидрополифторалкана. Примеры 13 и 14 далее показывают, что использование соответствующего растворителя может привести к избирательному образованию одного диастереоизомерного дигидросоединения. В примере 8 иллюстрируется высокая избирательность в отношении введения двух атомов водорода, которая является возможной при осуществлении реакции в паровой фазе в присутствии палладиевого катализатора.

Способы по настоящему изобретению, при осуществлении которых не используются металлические катализатора и производится взаимодействие исходного олефина с водородом в присутствии иода и/или иодоводорода либо с иодоводородом, позволяют получить в качестве основного продукта полифторалкан, образующийся в результате присоединения точно двух атомов водорода к исходному олефину. В предпочтительном варианте при желании достижения высокого выхода полифторалкана, образующегося при присоединении точно двух атомов водорода к исходному олефину, применение способов, осуществляемых при использовании иода и/или иодоводорода, позволяет получить 95 или более молярных процентов продукта, к исходному олефину было присоединено точно два атома водорода. Например, 2,3-дигидродекафторпентан с чистотой более 99% можно получить в результате взаимодействия одной части

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

перфторпентена-2 с избытком водорода и 0,5 части иода при температуре 300°С и давления 1000 фунтов на кв.дюйм (6894 кг/см ^{2} в течение 20 ч (см. приведенный в этой заявке пример 3).

Линейные дигидро- и тригидрополифторпентаны, полифторгексаны и полифторгептаны по настоящему изобретению являются полезными в качестве растворителей (обычно соединения с температурами кипения меньше или равными 100°С). Они могут служить заменителями для неприемлемых с точки зрения загрязнения окружающей среды хлорофторуглеродов, таких как трихлортрифторэтан. Они характеризуются нулевым потенциалом в отношении истощения озонового слоя. Они не воспламеняются. Эти полифторалканы можно применять по отдельности или в сочетании с другими совместимыми растворителями в качестве очищающих средств или средств для удаления флюса с твердых поверхностей, например, с печатных плат. Соединения с температурами кипения выше 75°С являются полезными в качестве средств для обезжиривания в парах растворителя. Соединения по настоящему изобретению также можно использовать в качестве осушителей.

Дигидрополифторалканы и тригидрополифторалканы по настоящему изобретению совместимы с различными растворителями, которые обычно применяются при выполнении операций по очистке. Можно приготовить составы, пригодные для очистки, которые представляют смесь дигидро- и/или тригидрополифторалканов по настоящему изобретению с одним или несколькими соединениями, выбираемыми из группы, включающей спирты, простые эфиры, сложные эфиры, кетоны, нитрометан, ацетонитрил и галогенированные углеводороды. Предпочтительные спирты и галогенированные углеводороды содержат от 1 до 4 атомов углерода; предпочтительные простые эфиры содержат от 2 до 6 атомов углерода; а предпочтительные сложные эфиры и кетоны содержат от 3 до 6 атомов углерода. Примеры приемлемых спиртов включают метанол, этанол и изопропанол. Примеры приемлемых простых эфиров включают тетрагидрофуран и простой диэтиловый эфир. Примеры приемлемых кетонов включают ацетон и метилэтилкетон. Примеры приемлемых галогенированных углеводородов включает метиленхлорид (т.е. дихлорметан), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан, дихлордифторэтан, трихлорэтан и транс-1,2-дихлорэтилен. Такие составы предпочтительно содержат по крайней мере 5 мас. полифторалканов по настоящему изобретению от общей массы состава и могут включать до 99 мас. или даже больше таких полифторалканов. Предпочтительные составы включают смеси $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ или $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$ (особенно $CF_3CHFCHCF_2CF_3$) с одним или несколькими указанными спиртами, простыми эфирами, сложными эфирами, кетонами, нитрометаном, ацетонитрилом и галогенированными углеводородами. Наиболее предпочтительными с точки зрения потенциала в отношении истощения озонового слоя являются составы, в которых отсутствует хлор.

Смеси по настоящему изобретению являются полезными при выполнении различных способов очистки твердых поверхностей, которые включают обработку поверхности указанными смесями. Такие применения включают удаление флюса и остатков флюса с загрязненных ими печатных плат.

Особенно полезными считаются композиции, которые получают путем смешения эффективных количеств одного или нескольких дигидрополифторалканов и тригидрополифторалканов по настоящему изобретению с одним или несколькими растворителями, выбираемыми из группы, включающей спирты, простые эфиры, сложные эфиры, кетоны, нитрометан, ацетонитрил и галогенированные углеводороды, в результате чего образуется азеотропная смесь или смесь, подобная азеотропной. Для ознакомления с определенными азеотропными смесями в качестве ссылочных материалов приводятся заявка на патент США N (N реестра CH-1927) и заявка на патент США N (N реестра CH-1929). В частности, для очистки печатных плат, загрязненных флюсом и остатками флюса, могут успешно применяться азеотропные составы, включающие 95,3 мас. $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ и 4,7 мас. метанола (температура кипения около 39,9 °С); включающие 97,1 мас. $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ и 2,9 мас. этанола (температура кипения 43,4 °С); включающие 97,4 мас. $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ и 2,6 мас. изопропанола (температура кипения 45,5 °С); включающие 60,5 мас. $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, 36,2 мас. транс-1,2-дихлорэтилена и 3,3 мас. метанола (температура кипения 35,3°С); и включающие 63,9 мас. $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, 35,1 мас. транс-1,2-дихлорэтилена и 1,0 мас. этанола (температура кипения 35,1 °С).

Составы по настоящему изобретению могут использоваться в обычных устройствах, действующих в соотношении с известными методами. Растворители при желании могут применяться без нагрева, но очищающее действие растворителя может усиливаться известными способами (например, нагрев, перемешивание и т. д.). В некоторых применениях (например, удаление определенных прочно прилипающих флюсов с паяных компонентов) весьма эффективным является использование ультразвуковой обработки в сочетании с растворителями.

Составы по настоящему изобретению могут применяться при осуществлении способов очистки, описанных в патенте США N 3881949 и в патенте США N 4715900.

Смеси по настоящему изобретению можно получить любым известным способом, включающим смешение или комбинацию компонентов в желаемых количествах. Предпочтительным способом является взвешивание желаемых количеств всех компонентов и их последующее смешение в соответствующей емкости.

Возможности осуществления настоящего изобретения на практике станут более понятными из приводимых ниже, не

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

ограничивающих изобретение, примеров.

Пример А. Получение CF_3CF $CFCF_2CF_3$ (фторпентен-2).

400-мл металлическую трубку, заполненную при температуре -20°С с 8,0 г $AlF_{2,8}Cl_{0,2}$ (полученного из $AlCl_3$ + $CFCl_3$), 75 г (0,50 моля) гексафторпропена и 50 г (0,50 моля) тертрафторэтилена, встряхивали в течение 30 мин при одновременном быстром повышении температуры до 20°С и понижении давления до 8 фунтов на кв.дюйм (55 кг/см^2). В результате перегонки этого продукта было получено 88,0 г (70%) фторпентана-2, температура кипения 23 26 °С, который идентифицировали с помощью инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ЯМР, газовой хроматографии и масс-спектроскопии. Спектроскопия ЯМР показала, что полученный продукт состоял из 89% транс-изомера и 11% цис-изомера.

Пример 1. Восстановление перфторпентена-2(фторпентен-2; $CF_3CF=CFCF_2CF_3$).

Однолитровую металлическую трубку, заполненную 86 г (0,34 моля) фторпентена-2,300 мл абсолютного этанола и 5 г 5% Pd на угле, встряхивали при температуре 25°С и давлении 50-100 фунтов на кв.дюйм (345 689 кг/см^2), создаваемом водородом, до тех пор пока через 14 ч давление не понижалось до 0. Трубку охлаждали до 0°С, удаляли газы и холодную реакционную смесь фильтровали под давлением в атмосфере азота. В результате перегонки был получен продукт с температурой кипения 43 46 °С, который перегоняли вместе с небольшим количеством этанола. Неочищенный продукт содержал тригидрононафторпентан (2 изомера) и дигидродекафторпентан в массовом отношении, равном 77: 23. После промывки водой с целью удаления этанола продукт (59 г) сушили над $MgSO_4$, фильтровали и фракционировали. Спектры ^1H и ^{19}F ЯМР показали, что головной погон, температура кипения 27 28 °С, представлял смесь цис- и транс-F-пентенов-2, Z-CF_3CH= $CFCF_2CF_3$ и Z-CF_3CF=$CHCF_2CF_3$. За ним следовали фракции (37 г) с температурой кипения 46 53 °С, которые содержали постоянно возрастающее количество фтор-2Н, 3Н-пентана и меньше фтор-2Н, 2Н, 3Н-пентана и фтор-2Н, 3Н, 3Н-пентана. Идентификация производилась с помощью газовой хроматографии, масс-спектроскопии и спектроскопии ЯМР. Было установлено, что смесь продуктов по данному примеру (при подвергании ее последующему воздействию водорода в присутствии катализатора, представляющего палладированный уголь) после ее образования является устойчивой к условиям восстановления, показывая, что потеря F^- или HF, ведущая к образованию тригидросоединения, происходит только при взаимодействии олефина на поверхности катализатора.

Пример 2. Восстановление $CF_3CF=CFCF_2CF_3$.

500-мл толстостенную склянку, заполненную при температуре 0°С 4 г катализатора, представляющего 5% Pd на угле, 150 мл абсолютного этанола и 145 г (0,58 моля) перфторпентена-2, прикрепляли к гидрогенизатору Парра и повышали давление с помощью водорода до 50 фунтов на кв.дюйм (344,7 кг/см^2). Реакционную смесь встряхивали при температуре 25 °С и периодически вновь повышали давление с помощью водорода до тех пор, пока скорость понижения давления не замедлялась в значительной степени (8 ч). В результате перегонки было получено 130,1 г продукта, богатого головным погоном с температурой кипения 26 77°С, который соединяли с 58,1 г головного погона, полученного при аналогичной перегонке 77 г (0,308 моля) перфторпентена-2, промывали 100 мл воды, сушили над $CaCl_2$, фильтровали и перегоняли. Газовая хроматография показала, что полученный таким образом продукт, температура кипения 49 51°С, 128,3 г, содержал 82 мас. тригидропроизводных $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$/ $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$ и 18 мас. $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, причем последнее соединение состояло из двух диастереоизомеров с соотношением 96:4. Анализ, выполненный с помощью спектроскопии протонного ЯМР, показал наличие 84 мол. тригидропроизводных перфтор-2Н, 2Н, 3Н-пентана и перфтор-2Н, 2Н, 3Н-пентана с соотношением 86:14 наряду с 16 мол. диастереоизомеров перфтор-2Н, 3Н-пентана.

Пример 3. Восстановление $CF_3CF=CFCF_2CF_3$.

Металлическую маятниковую трубку, заполненную 97,4 г (0,384 моля) иода и 191,8 г (0,767 моля) перфторпентена-2, охлаждали, создавали в ней вакуум, повышали давление до 100 фунтов на кв.дюйм (689 кг/см^2) с помощью водорода и нагревали до 300°С. Давление, создаваемое водородом, повышали до 1000 фунтов на кв. дюйм (6894 кг/см^2) и сохраняли в течение одного дня, выдерживая при этом сосуд при температуре 300°С. Этот сосуд охлаждали до 5°С, газы удаляли, а холодный продукт (157,2 г, 99% чистоты, установленной посредством газовой хроматографии) промывали холодным водным раствором $Na_2S_2O_3$, сушили над Na_2SO_4, в результате чего был получен перфтор-2Н, 3Н-пентан, температура кипения 43 52°С, в виде диастереоизомеров с соотношением 49:51.

Пример 4. Восстановление $CF_3CF=CFCF_3CF_3$.

Гидрогенизатор Парра, заполненный в холодном состоянии 6,0 г шариков из 0,5% Pd на оксиде алюминия, 20,4 г (0,082 моля) перфторпентена-2 и 100 мл абсолютного этанола, трижды продували азотом и с помощью водорода повышали в нем давление до 45 фунтов на кв. дюйм (310 кг/см ^{2}). Эту смесь встряхивают в течение 12 ч при температуре 25°С и сохранении давления, создаваемого водородом, на уровне 25 45 фунтов на кв. дюйм (172 310 кг/см^2), причем к концу этого периода скорость понижения давления была медленной. В результате перегонки был получен головной погон 2,5 г, температура кипения ниже 30 °С, за которым следовали фракции неочищенного продукта в количестве 16,7 г, температура кипения 32 77 °С.

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

Анализы, выполненные посредством газовой хроматографии и спекроскопии ЯМР, показали, что дистиллят состоял из 5% непрореагировавшего перфторпентена-2, 26% олефинов, представляющих перфтор-2Н-пентен-2/перфтор-3Н-пентен-2, 64% перфтор-2Н, 2Н, 3Н-пентана и перфтор-2Н, 3Н, 3Н-пентан, и 13% перфтор-2Н, 3Н-пентана. Таким образом, соотношение тригидро- к дигидропентанам составляло 83:17. Предполагается, что это соотношение было бы еще выше, если бы было произведено дальнейшее восстановление моногидроолефинов.

Пример 5. Восстановление жидкого $CF_3CF{=}CFCF_2CF_3$ в чистом виде.

Смесь 2,0 г 5% Pd на угле и 22,7 г (0,091 моля) перфторпентена-2 перемешивали при давлении 30 45 фунтов на кв. дюйм (207 310 кг/см^2), создаваемом водородом, и температуре 25°С в течение 2 ч, после чего абсорбция водорода замедлялась. Анализы, выполненные посредством газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР, показали, что жидкий продукт содержит дигидро- и тригидропентаны в соотношении 83:17, при этом перфтиор-2Н, 3Н-дигидропентан присутствовал в виде двух диастереоизомеров с соотношением 90:10. Непрореагировавший перфторпентен-2 составлял лишь 1% от всего продукта.

Пример 6. Восстановление жидких фторгептенов в чистом виде.

Восстановление 44,2 г (0,126 моля) смеси перфторгептена-3 и перфторгептена-2 в гидрогенизаторе Парра в присутствии 2,8 г 5% Pd на угле производилось при температуре 25 °С и давлении 20 50 фунтов на кв. дюйм (138 344 кг/см^2), создаваемом водородом. Анализы, выполненные посредством газовой хроматографими и масс-спектроскопии, показали, что 3,5% неочищенного продукта составляли непрореагировавшие перфторгептены, а остальная часть состояла из дигидро- и тригидрополифторгептанов с соотношением 87:13. С помощью спектроскопии ЯМР было установлено, что фракции продукта с температурой кипения 85 94°С содержали перфтор-3Н,4Н-гептан и перфтор-2Н,3Н-гептан помимо ожидаемых тригидропроизводных.

Пример 7. Восстановление $CF_3CF{=}CFCF_2CF_3$.

В толстостенной склянке Парра, заполненной 2,0 г 5% Pd на угле, 20,7 г (0,083 моля) перфторпентена-2 и 100 мл сухого диметилформамида, с помощью водорода создавали давление, равное 20 50 фунтам на кв. дюйм (138 345 кг/см^2), одновременно производя перемешивание при температуре 25°С в течение 3 ч, после чего абсорбция водорода почти полностью прекращалась. Смесь обрабатывали 4,2 г NaF и перегоняли с образованием 17,6 г неочищенного продукта с температурой кипения 47 48 °С. После промывки холодной водой и сушки над $CaCl_2$ было получено 16,1 г (83%) тригидрофторпентанов в виде смеси перфтор-2Н, 2Н, 3Н-тригидропентана и перфтор-2Н,3Н,3Н-тригидропентана с соотношением 81:19, что было установлено с помощью газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР. Анализ, выполненный посредством спектроскопии ЯМР, показал наличие 4 мол. перфтор-2Н, 3Н-дигидропентана и 1 мол. перфтор-2Н,3Н, 3Н-тетрагидропентана.

При осуществлении этой реакции применялся предпочтительный полярный растворитель, обеспечивающий весьма избирательное восстановление перфторированных линейных внутренних олефинов в тригидропроизводные в присутствии водорода и металлического катализатора и создании мягких условий.

Пример 8. Восстановление $CF_3CF{=}CFCF_2CF_3$ в паровой фазе.

В трубку из сплава "Hastelloy" длиной 6 дюймов и с наружным диаметром 1/2 дюйма загружали 10,0 г шариков из 0,5% Pd на оксиде алюминия с пористостью 5 х 8 меш. Этот катализатор является промышленным продуктом, выпускаемым фирмой "Calsicat", который до использования восстанавливали водородом. В реактор одновременно подавали выпаренный перфторпентен-2 (2 мл/ч в виде жидкости) и водород (20 мл/мин). Поток продукта, выходящего из реактора, анализировали с помощью оперативной газовой хроматографии и оперативной масс-спектроскопии, после чего этот продукт собирали в ловушке при температуре -80°С. При температурах 100 200°С конверсия равнялась 96 99% причем выход перфтор-2Н, 3Н-пентана составил 95% или выше в данном температурном интервале. Уровень побочных тригидросоединений был равен ≈1% Продукт с температурой кипения 50 55 °С легко подавался с помощью простого фракционирования и, как показали анализы, выполненные посредством газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР, он состоял из диастереоизомеров с соотношением 90:10.

Пример 9. Восстановление $CF_3CF{=}CFCF_2CF_3$.

Повторяли методику, описанную в примере 8, за исключением того, что в качестве катализатора использовали 5,0 г 1% рутения на угле и рабочая температура равнялась 200 °С. В этих условиях превращение перфторпентена-2 составляло 41,2% а общая избирательность в отношении изомеров перфтор-2Н,3Н-пентана равнялась 70,4%

Пример 10. Восстановление $CF_3CF{=}CFCF_2CF_3$.

Склянку Парра, заполненную 100 мл метанола, покрывали слоем азота при одновременном добавлении 2,0 г 5% Pd на угле, а затем охлаждали до 0°С при одновременном добавлении 22,6 г (0,090 моля) перфторпентена-2.

Холодный реактор соединяли с гидрогенизатором, трижды продували азотом, после чего повышали в нем давление с помощью водорода до 48 фунтов на кв. дюйм (331 кг/см^2). Эту смесь встряхивали при температуре 25°С в течение 4 ч при сохранении давления, создаваемого водородом, на уровне 12-48 фунтов на кв.дюйм (83-331 кг/см^2); причем на протяжении этого времени давление сначала быстро падало, а затем стабилизировалось. В реакционную смесь вводили хлорид кальция (20 г) и неочищенный продукт перегоняли с образованием продукта, температура кипения

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

которого равнялась 45-54 °С. Дистиллят промывали смесью воды со льдом и сушили над безводным $CaCl_2$, в результате чего было получено 17,9 г (85%) тригидрополифторпентанов, которые идентифицировали с помощью газовой хроматографии и масс-спектроскопии, и, как показала спектроскопия ЯМР, полученная смесь состояла из перфтор-2Н,2Н,3Н-тригидропентана и перфтор-2Н, 3Н, 3Н-тригидропентана с соотношением 80:20. Спектроскопия ЯМР также показала наличие примерно 3 мол. перфтор-2Н,3Н-дигидропентана и 4 мол. перфтор-2Н,2Н,3Н, 3Н-тетрагидропентана.

Эта реакция продемонстрировала высокую избирательность в отношении образования тригидропроизводных из линейных внутренних перфторолефинов, которая может достигаться при осуществлении восстановления в полярной жидкой фазе в присутствии металлического катализатора.

Пример 11. Восстановление $CF_3CF=CFCF_2CF_3$ в чистом виде.

В охлажденную склянку Парра загружали 2,05 г 5% Rh на угле и 21,0 г (0,084 моля) перфторпентана-2, а затем повышали давление с помощью водорода до 50 фунтов на кв.дюйм (345 кг/см^2). Эту смесь встряхивали при температуре 25 °С и давлении 30-50 фунтов на кв.дюйм (207-345 кг/см^2), создаваемом водородом, до тех пор, пока не прекращалось поглощение водорода (примерно 11 ч). Как показала газовая хроматография, неочищенный продукт содержал 81% перфтор-2Н,3Н-пентана (соотношение диастереоизомеров, равное 88:12) и 19% тригидрононафторпентанов. В результате перегонки этого продукта с $CaCl_2$ было получено 13,7 г продукта с температурой кипения 46-53 °С. Спектроскопия ЯМР показала, что этот состав включал 77% дигидропентанов и 23% тригидропентанов.

Пример 12. Восстановление $CF_3CF=CFCF_2CF_3$ в чистом виде.

Восстановление 20,9 г (0,08 моля) перфторпентана-2 в присутствии 10 г 0,5% Pd на оксиде алюминия производили при температуре 25°С и давлении 30-50 фунтов на кв.дюйм (206-345 кг/см^2), создаваемом водородом, в течение 13 ч. Газовая хроматография показала, что полученный продукт состоял из дигидро- и тригидрополифторпентанов с соотношением 72:28, причем перфтор-2Н,3Н-пентан присутствовал в виде диастереоизомеров с соотношением 94:6.

Пример 13. Восстановление $CF_3CF=CFCF_2CF_3$.

В 500-мл склянку гидрогенизатора Парра загружали 2,0 г 5% Pd на угле, 100 мл нонана и 20,9 г (0,084 моля) перфторпентана-2, с помощью водорода повышали давление до 47 фунтов на кв.дюйм (324 кг/см^2) и встряхивали при температуре 25°С в течение 6 ч, при этом давление, создаваемое водородом, сохраняли на уровне 11-47 фунтов на кв.дюйм (76-324 кг/см^2). В результате перегонки было получено 16,5 г продукта с температурой кипения 47-53 °С, и, как показала спектроскопия ЯМР, этот продукт содержал дигидро- и тригидропентаны в соотношении 73:27, причем перфтор-2Н,3Н-пентан присутствовал в виде двух диастереоизомеров с соотношением 93:7.

Пример 14. Восстановление $CF_3CF=CFCF_2CF_3$.

Восстановление 22,7 г (0,091 моля) перфторпентена-2 в 100 мл толуола и в присутствии 2,0 г 5% Pd на угле осуществляли при температуре 25 °С и давлении 20-50 фунтов на кв.дюйм (138-345 кг/см^2), создаваемом водородом, до тех пор, пока абсорбция водорода не понижалась до 0,3 фунта на кв.дюйм (2 кг/см^2). Перегонка позволила отделить летучие вещества с температурой кипения 25-62 °С в количестве 18,3 г, которые содержали 65 мас, пентанов, состоящих из дигидро- и тригидропентанов с молекулярным соотношением 94:6. Перфтор-2Н,3Н-пентан состоял из диастереоизомеров с соотношением 97:3, что представляет исключительную избирательность.

Эта реакция продемонстрировала необычайно высокую избирательность в случае дегидрогенизации перфторированного линейного внутреннего олефина и, кроме того, великолепную избирательность в отношении образования только одного диастереоизомерного дигидросоединения при осуществлении восстановления в неполярной среде в присутствии металлического катализатора.

Пример 15. Восстановление $CF_3CF=CFCF_2CF_3$.

В реакторе, содержащем 20,0 г (0,080 моля) перфопентена-2, 2,0 г 5% Pd на угле и 100 мл уксусной кислоты, с помощью водорода создавали давление, равное 30-50 фунтов на кв. дюйм (207-345 кг/см^2), одновременно производя встряхивание при температуре 25°С в течение 26 ч. В результате перегонки было получено 10,1 г жидкости с температурой кипения 46-55 °С, которая немного изменялась при промывке смесью воды со льдом. Анализы, выполненные с помощью газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР, показали наличие тригидрополифторпентанов и дигидрополифторпентанов с соотношением 66:34.

Эти примеры включают определенные варианты осуществления настоящего изобретения. Другие варианты станут понятны специалистам в этой области из описания изобретения или рассмотренных здесь возможностей его реализации на практике. Вполне понятно, что это изобретение может включать различные модификации и варианты, не выходящие за пределы объема его притязаний. Настоящее изобретение не ограничивается приведенными здесь определенными составами и примерами, а включает все модифицированные формы, определяемые объемом следующей формулы изобретения.

Формула изобретения:

1. Насыщенные линейные полифторуглеводороды, выбираемые из группы: $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$,

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

$CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$,
$CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и
$CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$. 2. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$.

3. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$.

4. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$.

5. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$.

6. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$.

7. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$.

8. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$.

9. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$.

10. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$.

11. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$.

12. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$.

13. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$.

14. Соединение по п.1, отличающееся тем, что им является $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$.

15. Способ получения линейного тригидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$,
$CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ и
$CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, отличающийся тем, что в жидкой фазе осуществляют взаимодействие олефина, имеющего такое же число атомов углерода, что и целевой тригидрополифторалкан, выбранного из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$,
$CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, имеющего двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, содержащим атомы водорода в целевом тригидрополифторалкане, с водородом в присутствии металлического катализатора, выбираемого из палладиевой группы, и полярного растворителя.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что исходный олефин гидрируют в присутствии палладиевого катализатора при температуре 0 200°C, при молярном отношении водорода к исходному олефину от 1:1 до 100:1, и линейный тригидрополифторалкан является основным продуктом, образующимся в процессе гидрогенизации.

17. Способ получения линейного тригидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$,
$CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, отличающийся тем, что олефин подвергают взаимодействию с водородом при повышенной температуре в присутствии по крайней мере одного соединения, выбираемого из группы, включающей иод и иодоводород или иодоводород, причем исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и целевой тригидрополифторалкан и его выбирают из группы, включающей $CF_3CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_3$,
$CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CF=CHCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$, и он имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, содержащим атомы водорода в целевом тригидрополифторалкане.

18. Способ получения линейного дигидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$,
$CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, отличающийся тем, что олефин подвергают взаимодействию с водородом в паровой фазе в присутствии металлического катализатора, выбираемого из палладиевой группы, причем исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и целевой дигидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, и он имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, содержащим атомы водорода в целевом дигидрополифторалкане.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что исходный олефин гидрируют в присутствии катализатора на основе палладиированного оксида алюминия, при температуре 50 250 °C, при молярном отношении водорода к исходному олефину 0,5: 1 4:1, причем целевой линейный дигидрополифторалкан является основным продуктом, образующимся в процессе гидрогенизации.

20. Способ получения линейного дигидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$,
$CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, отличающийся тем, что олефин подвергают в жидкой фазе в присутствии металлического катализатора, выбираемого из палладиевой группы, причем

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1

исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и целевой дигидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$, и он имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, содержащим атомы водорода в целевом дигидрополифторалкане.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что исходный олефин гидрируют в присутствии палладиевого катализатора при температуре 0 200°С, при молярном отношении водорода к исходному олефину 1:1 100:1, причем целевой линейный дигидрополифторалкан является основным продуктом, образующимся в процессе гидрогенизации.

22. Способ получения линейного тригидрополифторалкана, выбираемого из группы, включающей $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$, отличающийся тем, что олефин подвергают взаимодействию с водородом при повышенной температуре в присутствии по крайней мере одного материала, выбираемого из группы, включающей иод и иодоводород или иодоводород, причем исходный олефин имеет такое же число атомов углерода, что и целевой дигидрополифторалкан, и его выбирают из группы, включающей $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ и он имеет двойную связь между атомами углерода, которые соответствуют атомам углерода, содержащим водород в целевом дигидрополифторалкане.

23. Композиция для очистки твердой поверхности, содержащая фторуглеводород и органический растворитель, отличающаяся тем, что в качестве фторуглеводорода она содержит одно или несколько соединений по п.1, а в качестве органического растворителя вещества, выбранные из группы, включающей спирты, имеющие 1 4 атомов углерода, сложные эфиры, имеющие 3 6 атомов углерода, простые эфиры, имеющие 2 6 атомов углерода, галогенированные углеводороды, имеющие 1 4 атомов углерода, ацетонитрил и нитрометан.

24. Композиция по п. 23, отличающаяся тем, что в качестве фторуглеводорода она содержит смесь $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ или $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$.

25. Композиция по п.24, отличающаяся тем, что в качестве фторуглеводорода она содержит $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$.

RU 2073664 C1

RU 2073664 C1